

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130968
 (43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl. C08L101/14
 C08F 2/32
 C08F 2/44
 C08F265/00
 C08J 3/12
 // C08F 20/06

(21)Application number : 09-296865 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP
 (22)Date of filing : 29.10.1997 (72)Inventor : SUGIYOU YASUNARI
 YOSHIHARA MICHITOKU
 ITO KIICHI

(54) WATER-ABSORBENT RESIN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a granular water-absorbent resin which has a large granular size and a high agglomeration strength and a process for producing the same.

SOLUTION: This granular water-absorbent resin has an average granular size of 200-10,000 μm and is formed by agglomerating bead-like water-absorbent resin primary particles having two or more frequency distributions and having a ratio of the max. median particle size to a median particle size lower than the max. median particle size of (3,000/1)-(1.5/1). The bead-like water-absorbent resin primary particles, having two or more frequency distributions and used for preparing the granular water-absorbent resin, are obtd. by subjecting a water-soluble ethylenically unsatd. monomer to reversed phase suspension polymn. of a water-in-oil type by using a water-soluble free-radical polymn. initiator in the presence of a dispersant in a hydrophobic org. solvent, optionally in the presence of a crosslinker, to form water-contg. bead-like water-absorbent resin primary particles, then adding a water-soluble ethylenically unsatd. monomer to a slurry of the polymn. system contg. the water-contg. bead-like water-absorbent resin to cause the primary particles to absorb the water soln., conducting the additional suspension polymn., and repeating the above-mentioned process at least twice.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

特開平11-130968

(43) 公開日 平成11年(1999)5月18日

(51) Int. Cl. 6
 C08L101/14
 C08F 2/32
 2/44
 265/00
 C08J 3/12

F I
 C08L101/14
 C08F 2/32
 2/44
 265/00
 C08J 3/12

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-296865

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

(22) 出願日 平成9年(1997)10月29日

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 須堺 保成

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 吉原 道徳

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 伊藤 喜一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54) 【発明の名称】吸水性樹脂及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒径が大きく且つ結着強度の大きな顆粒状の吸水性樹脂及びその製造方法の提供。

【解決手段】 1. 二つ以上の頻度分布を有し、且つその最大メジアン粒子径に対するそれより小さなメジアン粒子径の比が $1/3000 \sim 1/1.5$ の範囲にあるビーズ状吸水性樹脂単粒子を結着してなり、平均粒子径が $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする顆粒状吸水性樹脂。

2. 水溶性エチレン性不飽和モノマーを分散剤の存在下疎水性有機溶媒中、必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、含水したビーズ状吸水性樹脂単粒子を形成せしめ、次いで水溶性エチレン性不飽和モノマーを更に前記含水したビーズ状吸水性樹脂を含む重合系スラリーに添加し、該水溶液を生成した含水ビーズ状吸水性樹脂単粒子に吸液させた後、追加の懸濁重合反応を行う操作を一回以上繰返し、顆粒状の吸水性樹脂を得るに当たり、二つ以上の頻度分布を有するビーズ状吸水性樹脂単粒子を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二つ以上の頻度分布を有し、且つその最大メジアン粒子径に対するそれより小さなメジアン粒子径の比が $1/3000 \sim 1/1.5$ の範囲にあるビーズ状吸水性樹脂単粒子を結着してなり、平均粒子径が $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする顆粒状吸水性樹脂。

【請求項2】 該ビーズ状吸水性樹脂単粒子の最大のメジアン粒子径が $30 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、且つそれより小さなメジアン粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項1に記載の顆粒状吸水性樹脂。

【請求項3】 該ビーズ状吸水性樹脂単粒子において、最大メジアン粒子径を持つ頻度分布のビーズ状吸水性樹脂単粒子の総重量を W_1 、それより小さなメジアン粒子径を持つ頻度分布のビーズ状吸水性樹脂単粒子群の総重量を W_2 とするとき、 W_1 及び W_2 が下記比率を満たすビーズ状吸水性樹脂単粒子を用いる請求項1又は2に記載の顆粒状吸水性樹脂。

【数1】 $1 \leq W_1 / W_2 \leq 100$

【請求項4】 水溶性エチレン性不飽和モノマーを分散剤の存在下疎水性有機溶媒中、必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、含水したビーズ状吸水性樹脂単粒子を形成せしめ、次いで水溶性エチレン性不飽和モノマーを更に前記含水したビーズ状吸水性樹脂を含む重合系スラリーに添加し、該水溶液を生成した含水ビーズ状吸水性樹脂単粒子に吸液させた後、追加の懸濁重合反応を行う操作を一回以上繰返し、顆粒状の吸水性樹脂を得るに当り、二つ以上の頻度分布を有するビーズ状吸水性樹脂単粒子を使用することを特徴とする顆粒状吸水性樹脂の製造方法。

【請求項5】 水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を該ビーズ状吸水性樹脂単粒子へ吸液させた後重合するに際し、吸液させる水溶性エチレン性不飽和モノマーを該ビーズ状吸水性樹脂単粒子の $5 \sim 300$ 重量%の割合で重合反応系に添加する請求項4に記載の方法。

【請求項6】 追加する水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を該ビーズ状吸水性樹脂単粒子へ吸液させるに際し、吸液させる水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液にHLB 7以上のノニオン系界面活性剤若しくはアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物を添加し追加の懸濁重合を行う請求項4に記載の方法。

【請求項7】 追加の懸濁重合に際し、追加する水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を該ビーズ状吸水性樹脂単粒子への吸液処理後の反応混合物の温度が水溶性ラジカル重合開始剤の分解温度以下となるように添加する請求項4に記載の方法。

【請求項8】 水溶性エチレン性不飽和モノマーがアクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、アクリルアミド及びメタクリルアミドから選ばれる少なくとも一

種である請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性樹脂及びその製造方法に関する。詳しくは、二つ以上の頻度分布及び特定のメジアン粒子径比を有するビーズ状吸水性樹脂単粒子を結着してなる、粒径が大きく且つ結着強度が大きい顆粒状吸水性樹脂及びその製造方法に関する。

【0002】 本発明の製造方法によれば、平均粒径 $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ の製品造粒体が任意に得られ、且つ得られた造粒体は微粉が少なく、且つ単粒子間の結着力が大きく、更に吸水速度が大きいので、紙おむつや生理ナプキン等の衛生材料のみならず、土壤保水剤として農業用分野、更には止水材、滑材、結露防止材等として土木や建築用資材として優位に使用できる。

【0003】

【従来の技術】 近年、吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水材、結露防止材、鮮度保持材、溶剤脱水材等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも利用されることになってきており、これまで種々のものが提案されている。この種の吸水性樹脂としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロース架橋体、架橋ポリアクリル酸(塩)、アクリル酸(塩)-ビニルアルコール共重合体、架橋ポリエチレンオキシド等が知られている。

【0004】 しかしながら、これらの吸水性樹脂はいずれも粒径において満足できるものとは言い難かった。特に逆相懸濁重合により得られるポリマーには種々の問題があった。例えば、アクリル酸アルカリ金属塩の油中水滴型(以下W/O型という)逆相懸濁重合において、分散剤として特公昭54-30710号公報記載のHLB 3~6のソルビタン脂肪酸エステル、特開昭57-167302号公報記載のHLB 6~9のノニオン系界面活性剤或いは特公昭60-25045号公報記載のHLB 8~12の界面活性剤を使用した場合、いずれも粒径が約 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ と細かい吸水性樹脂しか得られないので、粒径が小さすぎ取り扱いにくい、微粉がオムツから出てくるという問題があった。この問題を解決するため、特定の分散剤を用いて粒径を大きくする方法や重合後に造粒する方法が提案された。

【0005】 前者の方法として、①特公昭63-36321号公報、特公昭63-36322号公報には分散剤に親油性カルボキシル基含有重合体を使用する方法。②特公平1-17482号公報、特開昭57-158210号公報には分散剤として油溶性セルロースエステル又はセルロースエーテルを使用する方法。③特開昭62-172006号公報には分散剤にHLB 2~16のポリグリセリン脂肪酸エステルを使用する方法が提案され、大粒径のポリマーが得られたが、①、③では塊状重合を起こし易く、②では乾燥時に残存した分散剤が溶融し

3

て、ポリマーが凝集したり、器壁に付着し易く、工業的な安定生産を考慮した場合は有利なものとは言い難かった。

【0006】他方、後者の方法として、特開昭61-97333号及び特開昭61-101536号公報には吸水性樹脂の単粒子を水や水溶性高分子等のバインダーを用いて造粒化する方法が提案されている。しかしながら、この方法の中でバインダーとして水を使用したものは、単粒子同士の結着力が極めて弱く、一般的な搬送や取り扱い時に結着した単粒子が容易に壊れてしまうという問題点がある。また、ポリビニルアルコールを使用するものは、結着性は改良されるものの多量のポリビニルアルコールを必要とし、且つ特殊な装置を必要とするためにコスト高となって、必ずしも優位性ある手法ではなかった。

【0007】また、特開昭62-230813号公報には第一モノマーから形成された吸水性樹脂種子粒子の非水性液体中における分散体を形成させ、該粒子に水溶性エチレン性不飽和第二モノマーを吸液させ、次いで第二モノマーを重合させることからなるシード重合法が示されている。そして、この方法によれば、シード粒子より大きなものや、シード粒子が凝集した大粒子径を有する吸水性樹脂が得られると記載されている。

【0008】一方、特開平3-227301号公報には同様なシード重合法において、第一段目の逆相懸濁重合終了後のスラリー液を冷却し、界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドが溶媒中で析出状態となるようにして第二段目のモノマー水溶液を添加して吸液後第二段目以降の重合を行う吸水性樹脂の製造方法が提案されている。この方法では第一段目の重合液を冷却することにより界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドを析出するために界面活性機能即ち、第二段目のモノマー水溶液が懸濁液、即ち、W/O型エマルジョンを形成せず、吸液が十分に行われ、これを重合した場合、微粉の少ない、しかも粒径分布のシャープな吸水性樹脂が得られると述べられている。

【0009】また、特開平6-184212号公報には特定のラジカル重合反応性界面活性剤を用い、第一段目の重合を行い、シードポリマー中に第一段目に使用したラジカル重合反応性界面活性剤を取り込み、第二段目以後の吸液並びに重合には媒質から界面活性剤を消失させる方法が開示されている。また、特開平8-283316号公報には炭化水素液中に分散した水性ポリマーのスラリー中に特定の親水性添加剤を添加した凝集剤モノマーをモノマーの重合温度（開始剤の分解温度）以上で媒体中に導入させ球状凝集粒子を得る方法が提案されている。

【0010】また、特開平9-12613号には、第一段目の逆相懸濁重合終了後のスラリー液にHLB7以上で且つ第一段目に使用した界面活性剤のHLBよりも高

4

HLBのノニオン性界面活性剤若しくはアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物を添加して、第二段目のモノマー水溶液を添加して解乳化を生起せしめ、モノマー水溶液を吸液後第二段目以降の重合を行う吸水性樹脂の製造法が提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、いずれのシード重合法を用いても造粒体粒径、単粒子同士の結着強度の優れた造粒体が得られがたいという問題点を有している。本発明は、粒径が大きく且つ結着強度の大きな顆粒状の吸水性樹脂及び逆相懸濁重合法によるその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、逆相懸濁重合により製造した二つ以上の頻度分布及び特定のメジアン粒子径比を有するビーズ状吸水性樹脂単粒子を結着することにより、粒径が大きく、且つ結着強度が大きく、更には吸水速度が大幅に改良された顆粒状吸水性樹脂が得られるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、本発明の要旨は、

1. 二つ以上の頻度分布を有し、且つその最大メジアン粒子径に対するそれより小さなメジアン粒子径の比が1/3000~1/1.5の範囲にあるビーズ状吸水性樹脂単粒子を結着してなり、平均粒子径が200~1000μmであることを特徴とする顆粒状吸水性樹脂、
2. 水溶性エチレン性不飽和モノマーを分散剤の存在下疎水性有機溶媒中、必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、含水したビーズ状吸水性樹脂単粒子を形成せしめ、次いで水溶性エチレン性不飽和モノマーを更に前記含水したビーズ状吸水性樹脂を含む重合系スラリーに添加し、該水溶液を生成した含水ビーズ状吸水性樹脂単粒子に吸液させた後、追加の懸濁重合反応を行う操作を一回以上繰返し、顆粒状の吸水性樹脂を得るに当たり、二つ以上の頻度分布を有するビーズ状吸水性樹脂単粒子を使用することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】

(1) 顆粒状吸水性樹脂

本発明の顆粒状吸水性樹脂とは、前述したように二つ以上の頻度分布を有し、且つその最大メジアン粒子径に対するそれより小さなメジアン粒子径の比が1/3000~1/1.5、好ましくは1/250~1/1.6より好ましくは1/25~1/1.8の範囲にあるビーズ状吸水性樹脂単粒子を結着してなり、平均粒子径が200~10000μm、好ましくは200~5000μm、より好ましくは200~2000μmである顆粒状のものを指す。

50

【0015】該ビーズ状吸水性樹脂単粒子については、その最大メジアン粒子径が30~300μm、好ましくは30~250μm、より好ましくは50~250μmであり、それより小さなメジアン粒子径は0.1~100μm、好ましくは1~100μm、より好ましくは10~100μmである。なお、顆粒状とはシード粒子が互いに結着した状態が葡萄状であることをいう。

【0016】また、ここで用いた二つ以上の頻度分布を有するビーズ状吸水性樹脂単粒子の粒度分布の一例を図1に示す。ここで図1においては三つの頻度分布を有する吸水性樹脂の例である。また、メジアン粒子径とはシード粒子の一つの頻度分布において積算重量%が50重量%である時の粒子径であり、頻度分布毎にメジアン径を持つものである。

【0017】(2) 顆粒状吸水性樹脂の製造方法
本発明の顆粒状吸水性樹脂は、例えば、水溶性エチレン性不飽和モノマーを分散剤の存在下疎水性有機溶媒中、必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、シード粒子を形成せしめ、次いで水溶性エチレン性不飽和モノマーを更に前記シード粒子を含む重合系スラリーに添加し、該水溶液を生成したシード粒子に吸液させた後、追加の懸濁重合反応を行う操作を一回以上繰返し、顆粒状の吸水性樹脂を得るに当り、二つ以上の頻度分布を有するシード粒子を使用することを特徴とする本発明の方法により製造することができる。

【0018】この方法は要約すると、水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を逆相懸濁重合反応操作を二回以上繰り返して得られた二つ以上の頻度分布を持つシード粒子を製造する工程(以下、単にこの工程を“第一段目”という)及び該シード粒子に、水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を吸液、凝集、重合させる工程(以下、単にこの工程を“第二段目”という)から構成され、二つ以上の頻度分布を持つ該シード粒子の最大シード粒子の総重量と小さいシード粒子群の総和重量の比を適宜選択することによって、平均造粒粒子径、結着強度等を任意に変えることができる。また、本発明で得られた製品造粒物は極めて吸水速度が早い、等々の多種多様な特徴を有している。

【0019】(水溶性エチレン性不飽和モノマー) 本発明に使用される水溶性エチレン性不飽和モノマーは基本的には水溶性又は水混和性であれば、いずれのものも使用できる。その一例を挙げれば、(メタ)アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、2-(メタ)-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸及び/又はそのアルカリ金属塩等のイオン性モノマー；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、Nメチロール(メタ)アクリルアミド等の非イオン性モノマー；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメ

チルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの四級化物等を挙げることができ、これらの群から選ばれる一種又は二種以上を用いることができる。なお、ここで「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」及び「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

【0020】これらの中で好ましくは、(メタ)アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、(メタ)アクリルアミドが挙げられる。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が挙げられるが、得られるポリマーの性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面から、ナトリウム塩、又はカリウム塩が好ましい。

【0021】これら水溶性エチレン性不飽和モノマーの水溶液中におけるモノマー濃度は一般的には20重量%以上、好ましくは25~75重量%である。また、(メタ)アクリル酸、2-メチル-アクリルアミド-2-スルホン酸等はその一部又は全量がアルカリ金属化合物やアンモニウム化合物により中和された形で使用されるが、この時の中和の割合(以下、中和度という)は20~100モル%、好ましくは30~100モル%である。

【0022】本発明では上記のような水溶性エチレン性不飽和モノマーとしては、第一段目と第二段目に用いるモノマー成分が第一段目に用いるモノマー成分と同種或いは異種のモノマー成分を用いても良い。更に、第二段に用いるモノマー成分が第一段に用いるモノマー成分と同種である場合、水溶液中のモノマー濃度や中和度等が変わっても良く、任意な種類のみならず種々の条件が採用できる。

【0023】(第一段目に使用される分散剤) 本発明の第一段目に使用される分散剤は第一段目の逆相懸濁重合系に使用されるものである。これらは疎水性溶媒に可溶又は親和性を持ち基本的にW/O型乳化系を作るものであれば、いずれのものも使用できる。このような分散剤は具体的には、一般的にはHLBが1~9であり、好ましくは2~7未満の非イオン系及び/又はアニオン系である。

【0024】本分散剤の具体例としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー、 α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合体又はその誘導体、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等が挙げられる。これら分散剤の使用量は疎水性溶媒に対して0.05~1.0重量%、好ましくは0.1~1重量%である。

【0025】(疎水性溶媒) 本発明に使用される疎水性溶媒は基本的に水に溶け難く、重合に不活性であればいかなるものも使用できる。その一例を挙げれば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環状炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。この中、工業的入手の安定性、品質等から見てn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましい溶媒として挙げることができる。これら疎水性溶媒の使用量は第一段目に使用される水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液に対して、0.5~10重量倍、好ましくは0.6~5重量倍が採用される。

【0026】(架橋剤) 本発明では第一段目及び第二段目以降に必要に応じて架橋剤を使用することができる。必要に応じてとは、本発明においては例えばモノマー条件(モノマーの種類、モノマーの水溶液中の濃度、中和度等)によって架橋剤が存在しなくてもいわゆるモノマー自身による自己架橋が生起し、これにより吸水性樹脂が形成し得るためである。しかしながら、要求される性能、例えば吸水能、吸水速度等の如何によっては架橋剤が必要な場合もある。本発明で使用される架橋剤としては、重合性不飽和基及び/又は反応性官能基を二個以上有する架橋剤が挙げられる。

【0027】重合性不飽和基を二個以上有する架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類のジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、前記ポリオール類とマレイン酸、フマール酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類、N,N'-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類、ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類、アリル化デンプン、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、その他テトラアリロキシエタン、ベンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールブロパントリアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリアリルトリメリテート等の多価アリル系が挙げられる。これらの中でも本発明では、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が通常使用される。

【0028】反応性官能基を二個以上有する架橋剤とし

ては、例えばジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、イソシアネート化合物が挙げられる。これらの中では特にジグリシジルエーテル化合物が好ましい。ジグリシジルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンジグリシジルエーテル等が挙げられる。この中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。この他ハロエポキシ化合物としてはエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、β-メチルエピクロルヒドリン等が、イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられ、本発明で使用できる。上記のような架橋剤の使用量は通常エチレン性不飽和モノマーに対して0~10重量%、好ましくは0.001~5重量%である。

【0029】(水溶性ラジカル重合開始剤) 本発明に使用される重合開始剤は水溶性ラジカル重合開始剤である。その例としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス-(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオニアミド}等のアゾ系開始剤である。これらの水溶性ラジカル開始剤は混合して使用してもよい。また、過酸化水素、過硫酸塩は例えば亜硫酸塩、L-アスコルビン酸等の還元性物質やアミン類等を組合させてレドックス型の開始剤としても使用できる。これら重合開始剤の使用量はエチレン性不飽和モノマーに対して0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%の範囲で用いるのが適当である。

【0030】(重合反応操作及び条件)

第一段目:

二つ以上の頻度分布を有するシード粒子作成方法と条件等: 本発明では、先ず水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を前記W/O型分散剤の存在下、疎水性溶媒中、

必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル開始剤を用いて第一段目の逆相懸濁重合を行う。このときの重合法はモノマー水溶液を反応器内に最初から一括に仕込んで行う一括重合方式、或いはモノマー水溶液を還流下疎水性溶媒中に滴下する滴下方式いずれの方式も使用できる。得られるシード粒子のメジアン粒子径は、一般的に分散剤量及び攪拌回転数等で制御できる。例えば重合途中に分散剤量を増やすことによりメジアン粒子径を小さくしたり、重合途中に攪拌回転数を増大させてメジアン粒子径を小さくする等の方法が実施できる。一括重合方式の場合、攪拌回転数を低く設定して先に最大シード粒

子作成後、添加するモノマーを吸液しない条件（例えば分散剤が析出しない条件等）で同一反応器内で水溶性エチレン性不飽和モノマーを添加して該回転数よりも高い回転数で重合することにより、小さいシード粒子を得ても差し支えない。また、分散剤量を低く設定して先に最大シード粒子作成後、該分散剤量よりも高い濃度の分散剤量になるように分散剤量を添加し、添加するモノマーを吸液しない条件（例えば分散剤が析出しない条件等）で同一反応器内で水溶性エチレン性不飽和モノマーを添加して重合することにより、小さいシード粒子を得ても差し支えない。また、分散剤及び回転数を同時に変更しても差し支えない。また、これらの操作の逆である小さいシード粒子を作成後、最大シード粒子を得る操作でも差し支えない。

【0031】また、滴下方式重合では、一括重合のように攪拌回転数を低く設定して先に最大シード粒子作成後、添加するモノマーを吸液しない条件（例えば分散剤が析出しない条件等）で同一反応器内で水溶性エチレン性不飽和モノマーを添加して該回転数よりも高い回転数で重合することにより、小さいシード粒子を得ても差し支えない。また、その逆の操作を用いても差し支えない。また、滴下重合中に回転数を変更することにより最大シード粒子及び小さいシード粒子を同時に作成しても差し支えない。

【0032】二つ以上の頻度分布を持つ該シード粒子の最大シード粒子のメジアン粒子径は30～300μm、好ましくは30～250μm、より好ましくは50～250μmで、小さいシード粒子はメジアン粒子径が0.1～100μm、好ましくは1～100μm、より好ましくは10～100μm、である。また、該シード粒子の最大シード粒子の総重量をW₁、小さいシード粒子群の総和重量をW₂としたときのW₁／W₂の重量比は、1<W₁／W₂<100、好ましくは1<W₁／W₂<75、より好ましくは1<W₁／W₂<50である。

【0033】第二段目：水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液をシード粒子へ吸液させる水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液は、シード粒子を作成するのに使用した水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液と同種或いは異種であっても良い。例えば、モノマー種そのものが全く異なる場合、例えばシード粒子作成モノマーにアクリル酸ソーダの水溶液、シード粒子に吸液させるモノマーにアクリルアミドの水溶液を使用する等々である。更にモノマー種は同じでも配合条件、例えばシード粒子作成時アクリル酸ソーダ水溶液とシード粒子吸液時のモノマー水溶液を異なる中和度或いは水溶液中のモノマー濃度で行う場合等々が挙げられる。シード粒子吸液時に用いられるモノマー水溶液量は、シード粒子作成時に使用されるモノマー水溶液に対して5～300重量%、好ましくは10～150重量%である。

【0034】また、シード粒子吸液時のモノマー水溶液

中には架橋剤や水溶性ラジカル重合開始剤は必ずしも必須ではなく、製品要求品質に応じ適宜決められる。特に水溶性ラジカル重合開始剤は新たにシード粒子に吸液時のモノマー水溶液に入れなくとも、シード粒子作成スラリー中に吸液され所定の温度にすれば容易に重合する。水溶性エチレン性不飽和モノマーの追添加で重要なことは、吸液処理後の混合物の温度がラジカル重合開始剤の分解温度以下となるように実施されることである。

【0035】均一にモノマーを吸液させる操作において、例えば、特開平9-12613号公報に記載されたように系内に界面活性剤等を存在させ解乳化を生起せしめモノマーを吸液させる方法、また、特開平3-227301号公報に記載されたように分散剤が析出する温度以下に系内温度を設定し、モノマーを吸液させる方法等が挙げられる。

【0036】界面活性剤を系内に存在させる場合、使用する界面活性剤種としてはHLBが7以上で、且つ、前記した一段目に使用される分散剤のHLBよりも高いHLBのノニオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤間はこれらの混合物である。この界面活性剤のHLBは、重合に用いた分散剤のHLBよりも1以上高いものが好ましい。

【0037】その具体例を挙げれば、ノニオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、脂肪酸ジエタノールアミン、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等々が挙げられる。

【0038】アニオン性界面活性剤としては、オレイン酸ソーダ、ヒマシ油カリ、半硬化牛脂ソーダ等の脂肪酸塩類、ソジウムラウリルサルフェート、高級アルコール硫酸エステルソーダ塩、ラウリルアルコール硫酸エステル・トリエタノールアミン塩、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム塩等々の高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ等々のアルキルベンゼンスルホン酸塩及びアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ソジウムジアルキルスルホサクシネート等のジアルキルスルホ琥珀酸塩、(ジ)アルキルフォスフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルサルフェートソーダ塩等々のポリオキシエチレンサルフェート塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテルサルフェートアンモニウム塩、ポリオキシエチレンジチレン化フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩、その他高分子特殊アニ

オンが挙げられる。

【0039】上記の界面活性剤の中でもポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる一種又は二種以上の混合物が好ましい。また、HLBとしては9以上のものが好ましい。これら界面活性剤の使用量は用いるモノマー種その他操作条件等により異なるが、一般的には重合後の吸水性樹脂乾燥体に対して、0.05~1.0重量%、好ましくは0.1~5重量%である。

【0040】これら界面活性剤は第二段目モノマー水溶液を添加する前にスラリー中に添加するか、又は第二段目モノマー水溶液を添加すると同時に又は第二段目モノマー水溶液中に添加後投入する等々いずれの方法でも実施できる。添加は界面活性剤をそのまま、又は水溶液として或いは第二段目モノマー中に溶解又は混和せしめて、或いは疎水性溶媒中に溶解又は混和して行うことができる。本発明では界面活性剤の添加は第二段目モノマー水溶液中に溶解又は混和せしめて添加する方法が好ましい。この時の温度は任意の温度で実施可能であるが、前述したように吸液後の温度が重合開始温度以下とすることが望ましい。一方、分散剤を析出する温度以下に系内の温度を設定しモノマーを吸液させる場合の温度としては、分散剤の析出温度以下が好ましく分散剤にもよるが例えばシガーエステル10~30℃である。第二段目モノマー水溶液の温度は該水溶液中におけるラジカル重合開始剤の有無又は種類等々により変わるが、一般的には室温付近、即ち、15~40℃が好ましい。

【0041】第二段目モノマー水溶液の吸液により、系全体は吸液ゲルによる粘稠なスラリー状態となるが、この時第二段目モノマーの吸液はできる限り均一に行うことが重要である。第二段目モノマーを吸液したゲルは一般的には、やや粘着性でしかも凝集し易い性質を有している。従って、吸液が不均一であったり、吸液むらがあると吸液ゲルが部分的に凝集を起こし、局所で大きな塊となって付着したり滞留し、生成造粒品の平均粒径や粒度分布のみならず、連続製造安定性に大きな影響を及ぼす。

【0042】この吸液操作で重要な操作因子は吸液時の回転数が上げられ、均一な吸液を効率よく行うためには高い回転数が好ましい。上記のような操作により第二段目モノマー水溶液を均一に吸液したゲルができるが、該ゲルは前述の如く凝集し易い性質を有する。従って、ゲルのスラリーは攪拌下、昇温等により重合を開始させると含水した略球状のゲル粒子が互いに付着した葡萄状ゲルが得られる。

【0043】第二段目モノマー水溶液以降のモノマー水溶液を更に吸液する場合は、基本的には第二段目モノマー水溶液を吸液する方法と同様な手法及び操作にて行われる。重合後のスラリーは公知の手法に従い、直接脱

水、或いは疎水性溶媒との共沸脱水を経て必要に応じ表面処理として表面架橋や表面改質等を行う。例えば表面架橋に使用する架橋剤としては、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基と反応しうる二個以上の官能基を有する架橋剤であれば、いずれも使用できる。例えば、ポリグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、アルデヒド化合物、イソシアネート化合物等が使用できるが、ポリグリシジルエーテル化合物が一般的である。これらの架橋剤の使用量は特に限定されないが、通常、ポリマーに対して0.005~5重量%の範囲で使用される。また表面改質に使用する化合物としては、下記一般式で示されるシラン化合物が挙げられる。

【0044】

【化1】X (R) . Si (Y) ...

【0045】(式中、Xは高吸水性ポリマー中のカルボキシル基及び/又はカルボキシレート基と反応しうる官能基を表し、Rは炭化水素基を表し、Yは加水分解基を表す。また、mは0、1又は2である。)

上式で表されるシラン化合物の具体例としては、 γ -アクリルシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリルシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等が挙げられる。更に表面改質剤として多価金属化合物を使用することもできる。多価金属化合物としてはMg、Ca、Ba、Zn等の二価金属の化合物やAl、Fe等の三価金属の化合物が使用でき、具体例として硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム等を挙げることが出来る。上記シラン化合物及び多価金属化合物の使用量は特に限定されるものではないが、通常、ポリマーに対して0.001~1.0重量%である。次に乾燥、篩等を経て製品となる。

【0046】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例等により限定されるものではない。尚、これらに記載の吸水性樹脂の粒径分布/平均粒径、結着強度、吸水能、吸水速度は以下の方法により測定したものである。

(1) 平均粒径/粒径分布

50 シード粒子の平均粒径及び粒径分布はレーザー回折式粒

13

度測定装置（日本レーザー社SYMPATEC HELIOS機種）で測定した。顆粒状造粒体は、ASTM式標準篩を上から8メッシュ（ $2830\mu\text{m}$ ）、12メッシュ（ $1680\mu\text{m}$ ）、20メッシュ（ $840\mu\text{m}$ ）、40メッシュ（ $420\mu\text{m}$ ）、60メッシュ（ $250\mu\text{m}$ ）、80メッシュ（ $177\mu\text{m}$ ）、100メッシュ（ $149\mu\text{m}$ ）、150メッシュ（ $105\mu\text{m}$ ）、200メッシュ（ $74\mu\text{m}$ ）、325メッシュ、受け皿の順に組合わせ、最上の篩に吸水性樹脂を約50g入れ、ロータップ型自動篩振盪器にて1分間振盪させた。各篩に残った吸水性樹脂の重量を秤量し、全体量を100%とする割合を質量基準で算出する。

【0047】(2) 結着強度

$10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のSUS製プレートの中央部 $8\text{cm} \times 8\text{cm}$ 内に20メッシュパス～80メッシュオン留分の吸水性樹脂0.5gを均一に散布し、この上に更に同上のSUS製プレートを乗せ吸水性樹脂を挟み、 130kgf/cm^2 の圧力を10分間掛ける。解圧後の吸水性樹脂を回収し、前記ロータップ型自動篩振盪器にて1分間振盪させる。80メッシュ篩を通過した量を測定し、この割合を重量%として算出する（この値が小さい程、造粒粒子の破碎が少ないこと、即ち、結着強度が大きいことを示す。）

【0048】(3) 吸水能

吸水性樹脂約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋（ $20\text{cm} \times 10\text{cm}$ の大きさ）に入れ、500ccの人工尿に1時間浸漬する。その後ナイロン袋を引き上げ、15分水切りした後、重量を測定し、ブランク補正し、下記式に従い吸水能を算出した。

【0049】

【数2】

$$\text{吸水能} = \frac{\text{膨潤ゲル重量}}{\text{仕込みポリマー量 (g)}}$$

【0050】尚、人工尿の組成は以下の通りである。

人工尿組成

尿素	1. 94%
塩化ナトリウム	0. 80%
塩化カルシウム	0. 06%
硫酸マグネシウム	0. 11%
純水	97. 09%

【0051】(4) 吸水速度

100ml のビーカーに0.9重量%の生理食塩水50mlを加えマグネチックスターラーにて回転子（長さ33mm）を回転させ、これに吸水性樹脂2gを投入後、回転子が停止するまでの時間を測定し、吸水速度とした。

参考例：シード粒子作成

（第一段目）攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量2リットルの四つ口丸底フラスコに

14

シクロヘキサン325.4gを入れ、これにHLB=4.7のソルビタンモノステアレート1.627gを添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を20℃とした。別に容量1リットルコニカルビーカーにアクリル酸232.4gを探り、外部より冷却しながら水77.4g加え、更に、25%苛性ソーダ413.2gを加えてカルボキシル基の80%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いで、これにN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.1162g、過硫酸カリウム0.1934g、更に、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.0464gを加えて溶解し、20℃とした。

【0052】前記の2リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この1リットルコニカルビーカーの内容物の中361.5gを添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、200rpmにて行った。次いで、同回転数にて昇温せしめ55℃付近にしたところ、重合が開始し、77℃付近でピークとなった。以後70℃で30分間保持した。

【0053】次に、攪拌を300rpmに増大させて、前記1リットルコニカルビーカーの残りのモノマー水溶液36.2gを探り、これを前記2リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に滴下し、70℃で30分間保持した。第一段目完了後、そのまま回転数を500rpmにして更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。その結果、二つの頻度分布を持つ真球状の単粒子を得た。最大メジアン径 $143\mu\text{m}$ 、それより小さいメジアン径 $31\mu\text{m}$ 、ビーズ状吸水性樹脂単粒子の重量比 $W_1/W_2 = 1.0$ であった。

【0054】参考例2

一回目重合のモノマー量を361.5g、攪拌回転数190rpm、二回目重合に使用するモノマー量を12.0g及び攪拌回転数390rpmに変更する以外は全て参考例1と同等の操作、手法で行った。その結果、二つの頻度分布を持つ真球状の単粒子を得た。最大メジアン径 $145\mu\text{m}$ 、それより小さいメジアン径 $15\mu\text{m}$ 、最小メジアン径 $15\mu\text{m}$ 、ビーズ状吸水性樹脂単粒子の重量比 $W_1/W_2 = 3.0$ であった。

【0055】参考例3

一回目重合のモノマー量を300.0g及び回転数160rpm、二回目重合に使用するモノマー量を100.0g及び回転数400rpmに変更する以外は全て参考例1と同等の操作、手法で行った。その結果、二つの頻度分布を持つ真球状の単粒子の分布を得た。最大メジアン径 $195\mu\text{m}$ 、それより小さいメジアン径 $15\mu\text{m}$ 、ビーズ状吸水性樹脂単粒子の重量比 $W_1/W_2 = 3$ であった。

【0056】参考例4

一回目の重合時のモノマー量を330.0gに変更する

50

以外は、全て参考例1と同等の操作、手法で行い、二回目の重合後70℃に保持した状態で、次に搅拌を450 rpmに増大させて、前記1リットルコニカルビーカーの残りのモノマー水溶液30.0gを取り、これを前記2リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に滴下し、70℃で30分間保持した。回転数を500 rpmにして更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。その結果三つの頻度分布を持つ真球状の単粒子の分布を得た。最大メジアン径143μm、それより小さいメジアン径13及び27μm、ビーズ状吸水性樹脂単粒子の重量比 $W_1/W_2 = 5$ であった。

【0057】参考例5

一回目重合の搅拌回転数を420 rpm、モノマー量を16.0g、二回目の搅拌回転数を160 rpm、モノマー量を361.5gに変更する以外は全て参考例1と同等の操作、手法で行った。その結果、二つの頻度分布を持つ真球状の単粒子の分布を得た。最大メジアン径210μm、それより小さいメジアン径12μm、ビーズ状吸水性樹脂単粒子の重量比 $W_1/W_2 = 23$ であった。

【0058】参考例6

搅拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量2リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン325.4gを入れこれにHLB=4.7のソルビタンモノステアレート1.627gを添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を20℃とした。別に容量1リットルコニカルビーカーにアクリル酸232.4gを取り、外部より冷却しながら水77.4g加え、更に、25%苛性ソーダ413.2gを加えてカルボキシル基の80%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いで、これにN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.1162g、過硫酸カリウム0.1934g、更に、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.0464gを加えて溶解し、20℃とした。

【0059】前記の2リットルの四つ口丸底フラスコ内容物を73℃に昇温した後、1リットルコニカルビーカーの内容物の中、先ず90.4gを約30分かけて滴下して、搅拌懸濁重合した。尚、搅拌はフルゾーン翼を使用し、400 rpmにて行った。前記2リットルの四つ口丸底フラスコ内容物を73℃になるように加熱した。1リットルコニカルビーカーの内容物のうち361.5gを約1時間かけて滴下して、200 rpmにて搅拌、逆相懸濁重合を行った。以後70℃で30分間保持した。回転数を500 rpmにして更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。その結果、二つの頻度分布を持つ真球状の単粒子を得た。最大メジアン径143μm、それより小さいメジアン径15μm、ビーズ状吸水性樹脂単

粒子の重量比 $W_1/W_2 = 4$ であった。

【0060】参考例7

参考例1と同等の操作、手法で一回目重合のモノマー量を361.5g、搅拌回転数を200 rpmとして一回目の重合のみ重合後、別に参考例1と同等の操作、手法で一回目重合のモノマー量を36.2gにして、搅拌回転数を370 rpmとして一回目の重合のみを重合した。その後それぞれの反応器の半量を搅拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量2リットルの四つ口丸底フラスコに取り、回転数を500 rpmにして更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。その結果、二つの頻度分布を持つ真球状の単粒子の分布が得られた。最大メジアン径143μm、それより小さいメジアン径25μm、ビーズ状吸水性樹脂単粒子の重量比 $W_1/W_2 = 10$ であった。

【0061】参考例8

参考例1と同等の操作、手法で一回目重合のモノマー量を361.5g、搅拌回転数を220 rpmとして一回目の重合のみ重合後、別に参考例1と同等の操作、手法で一回目重合のモノマー量を36.2gにして、搅拌回転数を265 rpmとして一回目の重合のみを重合した。その後それぞれの反応器の半量を搅拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量2リットルの四つ口丸底フラスコに取り、回転数を500 rpmにして更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。その結果、二つの頻度分布を持つ真球状の単粒子の分布が得られた。最大メジアン径140μm、それより小さいメジアン径75μm、ビーズ状吸水性樹脂単粒子の重量比 $W_1/W_2 = 10$ であった。

【0062】参考例9

参考例1と同等の操作、手法で一回目の重合のみを行った。その結果、真球状の単粒子を得た。ビーズ状吸水性樹脂単粒子の頻度分布は一つであり、メジアン径143μmであった。

実施例1

(第二段目) 参考例1と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を50℃にした。次に前記1リットルコニカルビーカーの残りのモノマー水溶液160.0gを取りこれに界面活性剤としてポリオキシエチレンポリプロピレンブロックポリマー0.76g (HLB=10.1、東邦化学(株)製、ペポールB 184) とドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩(アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、オネゲンT)を3.47g添加溶解せしめ、20℃とし前記重合内容物に搅拌回転数300 rpmにて添加した。添加後の内容物の温度は約40℃となり、系はやや粘稠性のあるスラリー状態となり、添加終了後にはほぼ完全に第一段目の含水ポリマーゲル粒子中に吸液され

た。次いで攪拌を 500 rpm として昇温したところ、約 550 ℃ にて重合が開始し、69 ℃ 付近でピークとなった。以後約 15 分間 70 ℃ にて保持後、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して 7 % まで脱水を行った。脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフ拉斯コの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを 90 ℃ に加熱し、付着したシクロヘキサン、若干の水を除去した。得られた乾燥ポリマーは、さらさらとした単粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物であった。

【0063】実施例 2

参考例 2 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。次に実施例 1 と同等の操作、条件でさらさらとした単粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物を得た。

実施例 3

参考例 3 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。次に実施例 1 と同等の操作、条件でさらさらとした単粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物を得た。

【0064】実施例 4

参考例 4 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。次に実施例 1 と同等の操作、条件でさらさらとした単粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物を得た。

実施例 5

参考例 5 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。次に実施例 1 と同等の操作、条件でさらさらとした単粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物を得た。

【0065】実施例 6

参考例 6 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。次に実施例 1 と同等の操作、条件でさらさらとした単粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物を得た。

実施例 7

参考例 7 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。次に実施例 1 と同等の操作、条件でさらさらとした単粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物を得た。

【0066】実施例 8

10 参考例 1 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 20 ℃ に冷却し、分散剤のソルビタンモノステアレートを析出させた。次に、前記 1 リットルコニカルビーカーの残りのモノマー水溶液 17

6.3 g を秤り取り、20 ℃ として前記重合内容物に回転数 50 rpm にて添加し、同温度にて 30 分間保持して吸液させた。次いで攪拌を 150 rpm として昇温したところ、約 55 ℃ にて重合が開始し、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して 7 % まで脱水を行った。この後の操作は実施例 1 と同等の操作、同手法にて粉体状造粒物を得た。

【0067】比較例 1

参考例 7 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。実施例 1 と同等の操作、同手法にて粉体状造粒物を得た。

比較例 2

参考例 8 と同等の操作、条件で第一段目の重合後、そのまま重合内容物の温度を 50 ℃ にした。この後の操作は実施例 1 と同等の操作、同手法にて粉体状造粒物を得た。

【0068】実施例 9

実施例 1 において得られた粉体状造粒物を水分 20 重量 % とし、表面処理剤としてアーチリシドキシプロピルトリメトキシシランを吸水性樹脂乾燥体に対して 1000 ppm 添加し表面架橋を行い、乾燥後粉体状造粒物を得た。

比較例 3、4

逆相懸濁重合法をベースとして得られた造粒品である他社品 A、及び他社品 B を夫々比較例 3 及び 4 とした。以上実施例 9 及び比較例 3、4 のポリマーについて吸水能及び吸水速度につき評価した。その結果を表 2 に示す。

【0069】以上実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 2 (表 1) に示したように、本発明では、二つ以上の頻度分布を有するシード粒子を用いることによりモノマー水溶液を吸液させることによって極めて効率良く造粒物が得られ、結着強度が大きく、粒径分布も狭く且つ微粒成分 (# 80 パス品) が少ない。また、実施例 9 及び比較例 3、4 に示したように本発明で得られた吸水性樹脂造粒体は特に吸水速度が早いことが分かる。

【0070】

【表 1】

表1

実施例／ 比較例	平均粒径 (μm)	粒度分布(重量%)			接着強度 (重量 %)
		#20以上	#20パス～#80オン	#80未満	
実施例 1	620	33.2	64.2	2.6	1.0
	2	460	8.4	89.4	2.2
	3	1300	73.3	26.7	0.0
	4	705	41.6	55.8	2.6
	5	935	51.1	47.7	1.2
	6	1020	59.0	40.1	2.5
	7	570	26.0	72.8	1.2
	8	450	16.7	80.3	3.0
比較例 1	320	23.0	67.2	9.8	13.3
	2	335	23.0	70.1	6.9
					15.5

【0071】

【表2】

表2

実施例／比較例	吸水能 (g/g)	吸水速度 (秒)
実施例 9	50	27
比較例 3	46	40
比較例 4	50	42

【0072】

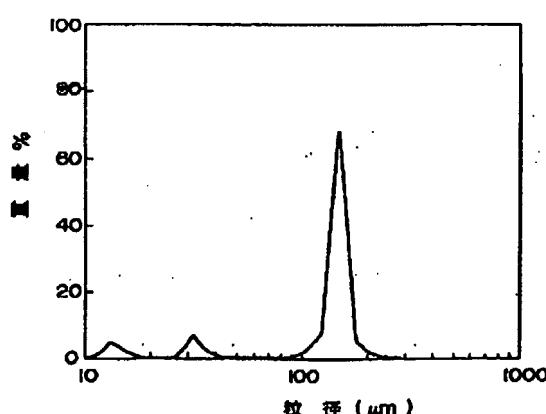
【発明の効果】本発明によれば、二つ以上の頻度分布を有する含水吸水性樹脂単粒子にモノマー水溶液を吸液させ重合させることにより従来にはない上記のような特徴を有する造粒物が極めて平易な操作にて且つ低成本にて製造することができる。そしてこのようなものは、例

えば、紙おむつや生理用ナプキン、土壤用保水剤に適したものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】三つの頻度分布を有する顆粒状吸水性樹脂の粒度分布の一例。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.
// C 08 F 20/06

識別記号

F I
C 08 F 20/06